

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 7 日 (07.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/061612 A1

(51) 国際特許分類: C08L 01/00, C08K 9/04, C08L 51/10

1-2-3 日清紡績株式会社 研究開発センター内
Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018893

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 17 日 (17.12.2004)

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京
都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル
2 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-424830
2003 年 12 月 22 日 (22.12.2003) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡
績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];
〒1030013 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 3 1 番
1 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 現 (MA-
SUDA, Gen) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大
野台 1-2-3 日清紡績株式会社 研究開発センター
内 Chiba (JP). 橋場 俊文 (HASHIBA, Toshifumi) [JP/JP];
〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡
績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 早川 和寿
(HAYAKAWA, Kazutoshi) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千
葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社 研究開
発センター内 Chiba (JP). 塚本 奈巳 (TSUKAMOTO,
Nami) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE FLAME RETARDANT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 無機-有機複合難燃性組成物

(57) Abstract: Disclosed is an inorganic-organic composite flame retardant composition which contains an inorganic hydroxide having a polymer layer and an organic resin. The polymer layer is formed through graft polymerization and has an average thickness of not less than 3 nm. When a shaped article is formed by using such a composition, the shaped article can have a sufficient flame retardance while being prevented from decrease in acid resistance, increase in dielectric constant or the like.

(57) 要約: ポリマー層を有する無機水酸化物と、有機樹脂とを含んで構成され、ポリマー層が、グラフト重合により形成されるとともに、平均 3 nm 以上の厚みを有する無機-有機複合難燃性組成物により、これを用いてなる成形体に、十分な難燃性を付与し得るとともに、成形体の耐酸性の低下および誘電率の上昇等を防止することができる。



WO 2005/061612 A1

明 細 書

無機－有機複合難燃性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無機－有機複合難燃性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子材料、建築材料などの分野では、難燃材料が広く用いられている。難燃材料は、通常、樹脂に難燃剤を配合して調製されており、このような難燃剤としては、ハロゲン系化合物、三酸化アンチモン、リン系化合物、無機酸化物（水和金属化合物等）が知られている。

ハロゲン系化合物、三酸化アンチモンは、オゾン層の破壊や、ダイオキシンの発生につながるなど、環境に与える影響が懸念されることから、近年、その使用が規制されつつある。リン系化合物は、単価が高く、製造コスト増を招来することから、その使用が敬遠されている。

一方で、無機水酸化物は、上述したような問題を有していないだけでなく、比較的燃えにくいという性質を有していることから、難燃剤として特に有用であると考えられている。

[0003] ところで、ベースとなる樹脂等は無機水酸化物を配合する場合、その分散性が不十分であると、ベース樹脂中へ無機水酸化物を高充填することが困難になる結果、目的とする物性の向上が不十分となることから、樹脂と無機水酸化物との親和性や、無機水酸化物のベース樹脂中における分散性等を高めることが極めて重要となる。無機水酸化物は、一般的に樹脂中における分散性等に乏しいため、これを樹脂等に配合して用いる必要がある場合には、界面活性剤やコロイダルシリカ等の分散剤を併用することが多い。

[0004] 分散剤を添加してベース樹脂中での無機水酸化物の分散性を向上させる方法は、簡便ではあるものの、分散剤添加により、成形品における誘電率の増加、耐熱性の低下等を招来するという問題がある。

このような問題点に鑑み、無機水酸化物表面の改質処理をして、樹脂に対する分

散性を向上させる試みがなされている。この無機水酸化物の表面改質処理の中で汎用されているものの1つに、無機水酸化物の表面を有機化合物でコーティングする方法がある。

[0005] この方法では、無機水酸化物の表面に対する有機化合物の接着性が重要となってくることから、この接着性を高めるべく、無機水酸化物の表面に存在する官能基、または表面修飾により導入した官能基と反応し得る官能基を有する化合物、例えば、シランカップリング剤等を使用し、化学結合により強固なコーティングを施す方法が用いられている(特許文献1:特開昭61-275359号公報、特許文献2:特開昭63-258958号公報参照)。

しかし、これらの従来法では、無機水酸化物の表面上に強固なコーティングを容易に形成し得るものの、得られた無機水酸化物の溶媒や有機樹脂に対する分散性が充分であるとは言い難かった。

[0006] そこで、近年、無機水酸化物表面をポリマー層でコーティングし、無機水酸化物の溶媒や樹脂に対する分散性を向上させる試みがなされている(特許文献3:特開昭57-102959号公報、特許文献4:特開平5-295294号公報、特許文献5:特開平5-295052号公報参照)。

しかしながら、これらの方法で得られた表面処理無機水酸化物は、グラフト重合の効率が低いなどの理由から、得られた無機水酸化物表面のポリマー層の厚みが充分であるとは言えなかった。しかも、ポリマー層の厚みが不十分であることから、表面にポリマー層を形成することによる、高誘電率、低耐酸性等の無機水酸化物が本来有する性質に対する抑制効果も不十分となるため、分散性の向上により高充填が可能となる一方で、得られた組成物や成形品等において耐酸性の低下や、誘電率の向上等の新たな問題が生じていた。

[0007] 特許文献1:特開昭61-275359号公報
特許文献2:特開昭63-258958号公報
特許文献3:特開昭57-102959号公報
特許文献4:特開平5-295294号公報
特許文献5:特開平5-295052号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、ポリマー層を有する無機水酸化物と有機樹脂とを含んで構成され、成形体に十分な難燃性を付与し得るとともに、成形体の耐酸性の低下および誘電率の上昇等を防止し得る無機-有機複合難燃性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、グラフト重合により形成した平均3nm以上の厚みのポリマー層を有する無機水酸化物と、有機樹脂とを含んで構成される組成物が、無機水酸化物の分散性に優れ、かつ、コーティングが十分な厚みを有しているため、無機水酸化物の高充填が可能となり、難燃性を著しく向上させることができるのみならず、従来、無機水酸化物を有機樹脂等に添加してなる組成物や、これを成形してなる成形物に生じていた、耐酸性の低下、誘電率増加等の物理的性質の低下をも効率的に抑制することができることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、

1. ポリマー層を有する無機水酸化物または無機酸化物と、有機樹脂とを含んで構成され、前記ポリマー層が、グラフト重合により形成されるとともに、平均3nm以上の厚みを有することを特徴とする無機-有機複合難燃性組成物、
2. 前記無機-有機複合難燃性組成物を塩化水素20質量%水溶液中に5分間浸漬して酸処理した際の重量減少率と、前記無機-有機複合難燃性組成物中の前記無機水酸化物に代えて、ポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)を前記酸処理した際の重量減少率とが、無機-有機複合難燃性組成物の重量減少率(質量%) / 未処理無機水酸化物添加組成物の重量減少率(質量%) < 0.50を満たすことを特徴とする1の無機-有機複合難燃性組成物、
3. 前記無機-有機複合難燃性組成物の誘電率と、この無機-有機複合難燃性組成物中の前記無機水酸化物に代えて、ポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水

酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)の誘電率とが、無機-有機複合難燃性組成物の誘電率/未処理無機水酸化物添加組成物の誘電率 <1.00 を満たすことを特徴とする1の無機-有機複合難燃性組成物、

4. 前記無機-有機複合難燃性組成物の弾性率と、この無機-有機複合難燃性組成物中の前記無機水酸化物に代えて、ポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)の弾性率とが、無機-有機複合難燃性組成物の弾性率/未処理無機水酸化物添加組成物の弾性率 >1.10 を満たすことを特徴とする1の無機-有機複合難燃性組成物、

5. 前記無機水酸化物が、平均粒径 1nm ~ $100\mu\text{m}$ の粒子であることを特徴とする1~4のいずれかの無機-有機複合難燃性組成物、

6. 前記無機水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウムからなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする1~5のいずれかの無機-有機複合難燃性組成物

7. 前記無機水酸化物が水酸化マグネシウムおよび/または水酸化アルミニウムであり、前記ポリマー層がスチレン系樹脂および/またはオレフィン系樹脂からなる層であることを特徴とする1~6のいずれかの無機-有機複合難燃性組成物を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ポリマー層を有する無機水酸化物または無機酸化物と有機樹脂とを含んで構成され、ポリマー層が、グラフト重合により形成されるとともに、平均 3nm 以上の厚みを有する無機-有機複合難燃性組成物であるから、無機水酸化物をマトリックス樹脂中で高度に分散させることができる。このため、無機水酸化物を高充填して難燃性を著しく向上させることができるのみならず、従来、無機水酸化物を有機樹脂等に添加してなる組成物に生じていた、耐酸性の低下、誘電率増加等の物理的性質の低下をも効率的に抑制することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る無機-有機複合難燃性組成物は、ポリマー層を有する無機水酸化物

と、有機樹脂とを含んで構成され、ポリマー層が、グラフト重合により形成されるとともに、平均3nm以上の厚みを有するものである。

本発明において、無機水酸化物としては、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ニッケル、水酸化クロム、水酸化鉄、水酸化銅等が挙げられるが、難燃剤として汎用され、入手が容易であることから、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムを用いることが好ましい。特に、ポリマー層がポリオレフィン系樹脂からなる層である場合、無機粒子としては、水酸化マグネシウムおよび／または水酸化アルミニウムを用いることが好適である。

- [0013] 無機水酸化物の形状としては、組成物の用途によっても異なるため一概には規定できないが、組成物中における無機物の分散性や、難燃性の向上効果は比表面積に比例する(「高分子の難燃化技術」(シーエムシー出版))ことから、平均粒径1nm〜100 μ m、好ましくは50nm〜50 μ m、より好ましくは100nm〜20 μ mの球状または略球状粒子であることが好適である。

なお、平均粒径は、粒度分析計(9320-X100、日機装(株)製)による測定値である。

- [0014] ポリマー層を構成するポリマーとしては、グラフト重合により製造可能なポリマーであれば特に限定はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー、ポリスチレン等のスチレン系ポリマー、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリメチル(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体、酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリ酪酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル類、ポリビニルメチルケトン、ポリビニルヘキシルケトン、ポリメチルイソブチルケトン等のポリビニルケトン類、ポリN-ビニルピロール、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリN-ビニルインドール、ポリN-ビニルピロリドン等のポリN-ビニル化合物、ポリ(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。これらは1種単独で、または2種類以上組み合わせて用いることができる。また、これらのポリマーに使用される各種モノマー

の1種または2種以上からなるコポリマーを用いることもできる。これらの中でも、モノマーの重合性を考慮すると、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体を用いることが好ましい。

なお、本発明においては無機物表面で架橋構造を形成するポリマーを用いることもできる。

[0015] 無機水酸化物上のポリマー層の厚みは、平均3nm以上であり、これよりも薄いと、有機樹脂中への分散性が低下してその充填量が低下する虞がある上、組成物の耐酸性および弾性率の低下、誘電率の向上等の物性低下を招く虞がある。

これらの点を考慮すると、ポリマー層の厚みは、平均3.5nm以上であることが好ましく、4nm以上であることがより好ましい。

なお、ポリマー層の厚みは、密度計(アキュビック1330、(株)島津製作所製：ヘリウム雰囲気下)による密度の測定値から、グラフト化した無機物1cm³中のポリマー層の体積と無機物1cm³の体積および全表面積を求め、それらの値から求めた計算値である。

[0016] ポリマー層の厚みは、分子量およびグラフト密度の2つの要因によって左右されるものであることから、ポリマー層を構成するポリマーの分子量も上述のポリマー層の厚みおよびグラフト密度に応じて変動するものであるため一概には規定できないが、通常、数平均分子量(Mn)で1000～1000000、好ましくは2500～950000、より好ましくは5000～500000、より一層好ましくは10000～300000である。なお、数平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーによる測定値である。

[0017] 本発明におけるポリマー層は、グラフト重合により形成されたものである。この場合、グラフト鎖によるポリマー層の形成方法としては、重合により予めグラフト鎖を調製した後、これを無機水酸化物表面へ化学結合させる方法、無機水酸化物の表面でグラフト重合を行う方法が挙げられ、どちらを用いてもよいが、無機水酸化物表面におけるグラフト鎖の密度を増加させることを考慮すると、立体障害等の影響を受けにくい後者の方法を用いることが好適である。

なお、無機水酸化物とグラフト鎖との化学結合としては、共有結合、水素結合、配位結合等が挙げられる。

[0018] ポリマー層を形成するにあたっては、無機水酸化物自体が有する官能基を基にしてポリマー層を形成することもできるが、予め反応性官能基で無機水酸化物表面を修飾しておくことが好ましい。

この反応性官能基としては、ポリマー層の形成方法により適宜選択すればよく、例えば、 α 、 β -不飽和カルボニル基、 α 、 β -不飽和ニトリル基、ハロゲン化ビニル基、ハロゲン化ビニリデン基、芳香族ビニル基、複素環式ビニル基、共役ジエン、カルボン酸ビニルエステルのような重合性不飽和結合を有する基、カルボキシ基、カルボニル基、エポキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アミド基、シアノ基、アミノ基、エポキシ基、クロロメチル基、グリシジルエーテル基、リチオ基、エステル基、ホルミル基、ニトリル基、ニトロ基、カルボジイミド基、オキサゾリン基等が挙げられる。

[0019] これらの反応性官能基で、無機水酸化物を修飾する方法としては、公知の種々の方法を採用できるが、無機水酸化物を導入する官能基に応じた表面処理剤で処理する方法が簡便であることから好適に用いられる。

表面処理剤としては、例えば、オレイン酸等の不飽和脂肪酸、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸カリウム等の不飽和脂肪酸金属塩、不飽和脂肪酸エステル、不飽和脂肪酸エーテル、界面活性剤、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 n -オクタデシルメチルジエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(4-クロロスルフォニル)エチルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類等のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0020] グラフト重合反応としては、ラジカル重合、イオン重合、酸化アニオン重合、開環重合などの付加重合、脱離重合、脱水素重合、脱窒素重合などのポリ縮合、ポリ付加、重付加、異性化重合、転移重合などの水素移動重合、付加縮合等が挙げられるが、簡便であるとともに経済性に優れ、種々の高分子の工業的な合成に多く用いられているという点から、特に、ラジカル重合が好ましい。また、グラフト鎖の分子量および分子量分布並びにグラフト密度の制御を行いたい場合は、リビングラジカル重合を用い

ることもできる。

[0021] なお、リビングラジカル重合は、(i)ドーマント種P-Xの共有結合が熱や光などにより可逆的に切断され、PラジカルとXラジカルとに解離して活性化されて重合が進む解離-結合機構、(ii)P-Xが遷移金属錯体の作用によって活性化されて重合が進む原子移動機構(ATRP)、(iii)P-Xが他のラジカルと交換反応を起こして重合が進む交換連鎖移動機構、の3種類に大別されるが、本発明においてはいずれを用いることもできる。

[0022] グラフト重合可能なモノマーとしては、グラフト重合において反応可能な官能基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。

例えば、ラジカル重合反応を用いる場合、反応性不飽和(二重)結合を有するモノマーであり、具体的には、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸誘導体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン

、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピルなどのフッ素アルキル基を有する化合物等が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、モノマーの反応性を考慮すると、ビニル基系および／または(メタ)アクリル基系のモノマーやコポリマーまたはポリマーを用いることが好ましい。

[0023] また、ラジカル重合を使用する場合、反応性不飽和(二重結合)を2個以上有するモノマーを用いれば、架橋構造を有する重合体も製造することができる。このようなモノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクリロキシジメタクリレート、N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルフォン等の化合物が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、ビニル基系および／または(メタ)アクリル基系のモノマーやコポリマーを用いることが好ましい。

[0024] なお、ラジカル重合を行う際に用いる重合開始剤としては、公知の種々のものを用いることができ、例えば、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物などが挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせ使用することができる。

[0025] また、ラジカル重合以外のその他の重合法を用いる場合、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、塩化アセ

チル、塩化ベンゾイル等のカルボン酸またはカルボン酸誘導体、硫酸、リン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機酸または無機塩基、メタノール、エタノール、フェノール、メチルフェノール、ニトロフェノール、ピクリン酸、エチレングリコール、グリセロール等のアルコール類、臭化エチル、(S)-3-ブロモ-3-メチルヘキサン、クロロメタン等のハロゲン化有機化合物、エチルアミン、アミノエタン、2-アミノペンタン、3-アミノブタン酸、アニリン、p-ブロモアニリン、シクロヘキシルアミン、アンモニア、アセトアミド、p-トルイジン、p-ニトロトルエン等のアミン系化合物、ホルムアルデヒド等を無機水酸化物表面に導入された反応性官能基と反応させることができるが、これらに限定されるものではない。なお、これらの化合物の1種または2種以上からなるコポリマーまたはポリマーを用いることもできる。

- [0026] 重合反応に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではなく、高分子合成で使用されている各種溶媒から適宜選択して用いればよい。具体的には、例えば、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、i-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、i-ペンチルアルコール、t-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類、ペンタン、2-メチルブタン、ヘプタン、n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール(メキシベンゼン)等の脂肪族または芳香族炭化水素類、四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベン

ゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類、ニトロプロパン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の硫黄または窒素含有有機化合物類等が挙げられ、これらは1種単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

[0027] これらの溶媒の中でも、処理前の無機水酸化物の分散性が良いこと、重合されたグラフトポリマーの溶解性が高く、高分子量のグラフトポリマーの重合が可能であることから、油溶性かつ水溶性であるジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、n-メチル-2-ピロリドンを用いることが好適である。

[0028] グラフト重合条件は特に限定されるものではなく、使用するモノマー等に応じて公知の種々の条件を用いればよい。

例えば、無機水酸化物表面でラジカル重合を行ってグラフト化する場合を例に挙げると、無機水酸化物上に導入された反応性官能基0.1molに対し、これと反応し得る官能基を有するモノマーの量は1〜300molであり、重合開始剤の使用量は、通常、0.005〜30molである。また、重合温度は、通常、−20〜1000℃であり、重合時間は、通常、0.2〜72時間である。

なお、グラフト重合を行うに際しては、分散剤、安定剤、乳化剤(界面活性剤)などの各種添加剤を、必要に応じて重合反応系内に加えることもできる。

[0029] グラフト重合により形成されるポリマー層は、上記のように無機水酸化物表面でグラフト化して形成するだけでなく、先にも述べたように、予め形成したポリマーを無機水酸化物表面上の反応性官能基と反応させてこれを導入して形成することもできる。

この場合、無機水酸化物とポリマーとの反応方法は、例えば、脱水反応、求核置換反応、求電子置換反応、求電子付加反応、吸着反応等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0030] 本発明の無機-有機難燃性組成物を構成する有機樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー、ポリスチレン等のスチレン系ポリマー、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタ

クリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリ酪酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルエーテル類、ポリビニルメチルケトン、ポリビニルヘキシルケトン、ポリメチルイソプロペニルケトン等のポリビニルケトン類、ポリN-ビニルピロール、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリN-ビニルインドール、ポリN-ビニルピロリドン等のポリN-ビニル化合物、ポリエチレン、フッ素系樹脂、ナイロン-6等のポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート、シリコン、ポリアセタール、アセチルセルロース、ポリ(メタ)アクリロニトリル等の熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げられる。

[0031] 中でも、環境適応性や、組成物の用途の多様性等を考慮すると、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。

さらに、無機水酸化物の有機樹脂中への分散性および親和性を高め、これらを含む組成物を成形してなる成形体の機械的強度の減少を抑制することを考慮すると、無機水酸化物表面のポリマー層と、有機樹脂とは同種のポリマーであることが好ましい。ポリマー層と有機樹脂との組み合わせとしては、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等から選ばれるポリマー層または有機樹脂をそれぞれ組み合わせたものが好適である。

[0032] ポリマー層を有する無機水酸化物と有機樹脂との配合割合は、特に限定されるものではないが、無機水酸化物を配合することによる難燃性向上効果と物性低下とのバランスを考えると、ポリマー層を有する無機水酸化物(未処理無機水酸化物基準)：有機樹脂＝5:95(質量比)～90:10(質量比)であることが好ましく、より好ましくは10:90(質量比)～80:20(質量比)、より一層好ましくは30:70(質量比)～70:30(質量比)である。

[0033] さらに、本発明の無機-有機複合難燃性組成物は、以下に示す各特性(1)～(3)

を少なくとも1つ有するものであることが好ましい。なお、以下(1)～(3)において、両組成物を構成する有機樹脂はもちろん同一である。また、本発明における組成物とは、無機物と有機樹脂とを単に混合してなる未定形状態の組成物に加え、この組成物を成形してなる成形物をも包含する概念である。

[0034] (1)無機-有機複合難燃性組成物を塩化水素20質量%水溶液中に5分間浸漬して酸処理した際の重量減少率と、無機-有機複合難燃性組成物中のポリマー層を有する無機水酸化物に代えてポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)を同様の酸処理した際の重量減少率とが、無機-有機複合難燃性組成物の重量減少率(質量%)／未処理無機水酸化物添加組成物の重量減少率(質量%) < 0.50、好ましくは0.40、より好ましくは0.30を満たす。

[0035] この重量減少率の比が0.50以上であると、無機-有機複合難燃性組成物が耐酸性に劣る可能性が高く、酸処理を必要とする電気材料等に当該組成物を使用できなくなるなど、用途が制限される虞がある。

なお、上記試験方法は、試験片の大きさ、塩酸濃度、試験時間以外はJIS K7114の試験方法に準拠したものであり、重量減少率は、酸処理後、水で良く洗浄し、さらに乾燥後の重量を基に測定した値を意味する。

[0036] (2)無機-有機複合難燃性組成物の誘電率と、この無機-有機複合難燃性組成物中のポリマー層を有する無機水酸化物に代えてポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)の誘電率とが、無機-有機複合難燃性組成物の誘電率／未処理無機水酸化物添加組成物の誘電率 < 1.00、好ましくは0.99、より好ましくは0.98を満たす。

[0037] この誘電率の比が1.00以上であると、無機水酸化物表面に形成したポリマー層による誘電率増大防止効果が不十分となり、上述と同様に組成物の用途が制限される虞がある。

なお、誘電率は、誘電率測定装置(4291Bインピーダンス・マテリアル・アナライザ、アジレント・テクノロジー社製)を用い、周波数1GHzで測定した値である。

[0038] (3)無機-有機複合難燃性組成物の弾性率と、この無機-有機複合難燃性組成物

中のポリマー層を有する無機水酸化物に代えてポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)の弾性率とが、無機-有機複合難燃性組成物の弾性率/未処理無機水酸化物添加組成物の弾性率 >1.10 、好ましくは 1.12 を満たす。

[0039] この弾性率の比が 1.10 以下であると、有機樹脂に対する無機水酸化物の分散性が不十分となる結果と推測されるが、当該組成物を成形してなる成形物の機械的強度が弱くなる場合があり、その用途が制限される可能性が高い。

なお、弾性率は、熱分析レオロジーシステム(EXTAR600、セイコーインスツルメント(株)製)を用い、室温で測定した値である。

[0040] 以上のような本発明の無機-有機複合難燃性組成物は、従来技術で問題となっていた無機-有機複合組成物の物理的性質(電気的性質(誘電率の増加)、機械的性質(弾性率の低下))、耐酸性の低下等を抑制することができる。また、ポリマー層を有する無機水酸化物と有機樹脂との親和性が高いため、界面活性剤等の分散剤の添加なしで無機水酸化物を有機樹脂へ均一充填することができる。その結果、無機水酸化物の高充填が可能となり、無機物と有機物とのそれぞれの特徴的な性質を複合させた新しい機能性を効果的に発現させることができる。

この無機-有機複合難燃性組成物は、無機水酸化物、ポリマー層、有機樹脂の種類によっても異なり特に限定されるものではないが、例えば、電子材料分野、建築材料分野、自動車材料分野などの難燃性が必要とされる材料に好適に用いることができる。

実施例

[0041] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0042] 〈ポリマー層を有する無機水酸化物粒子の合成例〉

[合成例1]

100mlのナスフラスコ中でジメチルホルムアミド(アルドリッチジャパン(株)製、以下DMFと略す)30.0gに平均粒径700nmの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5Q:表面未処理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、共和化学(株)製)20.0gをよく分散させた。続いて、3-メタクリロキシプロピ

ルトリメトキシシラン(シランカップリング剤、チッソ(株)製)0.1gを添加し、70℃で30分間攪拌した。その後、アゾビスイソブチロニトリル(関東化学(株)製、以下、AIBNと略す)0.08g、スチレン(関東化学(株)製)30.0gを添加し、70℃で約15時間加熱して反応させた。

反応終了後、未反応モノマー、グラフト化していないポリマーを除くため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子をテトラヒドロフラン(和光純薬工業(株)製、以下、THFと略す)で洗浄、吸引濾過を4回繰り返した。洗浄後、この粒子のIRスペクトルをFT-IR8900(島津製作所(株)製)で測定したところ、 700cm^{-1} 付近にベンゼン環由来の吸収が現れたことから、Stがグラフト化されたことが確認された。

なお、上記平均粒径は、粒度分析計(MICROTRACHRA9320-X100、日機装(株)製)により測定した値である。

[0043] [合成例2]

スチレンの量を8.0gにした以外は合成例1と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例1と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

[0044] [合成例3]

反応時間を約1時間半、スチレンを8.0gにした以外は合成例1と同様の方法でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を合成した。反応終了後、合成例1と同様の方法で、Stがグラフト化されたことを確認した。

[0045] [合成例4]

100mlのナスフラスコ中でDMF30.0gに平均粒径700nmの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5Q)20.0gをよく分散させた。続いて、AIBN0.08g、スチレン30.0gを添加し、70℃で約15時間加熱して反応させた。

反応終了後、反応溶液を吸引濾過して $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を回収した。得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を乾燥させ、IRスペクトルをFT-IR8900(島津製作所(株)製)で測定したところ、 700cm^{-1} 付近にベンゼン環由来の吸収が現れた。このことから、PStが粒子表面にコートされていることが確認できた。

次に、回収した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を合成例1〜3と同様にTHFで4回洗浄した。洗浄

後、この粒子のIRスペクトルをFT-IR8900(島津製作所(株)製)で再度測定したところ、 700cm^{-1} 付近にベンゼン環由来の吸収はみられなかった。このことから、Stは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子にグラフト化されていないため、洗浄によって粒子表面から除去されたことが確認された。

- [0046] 合成例1〜3でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子について、グラフトポリマーと $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を繋ぐエステル基とを、下記方法により切断してグラフトポリマーの分子量、分子量分布を測定した。

100mlのビーカー中で蒸留水2ml、THF12ml、エタノール(関東化学(株)製)5mlの混合溶液に、グラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子のそれぞれを分散した後、水酸化カリウム(シグマアルドリッチジャパン(株)製)0.22gを添加し、 55°C で7時間反応させた。

- [0047] 反応後、反応溶液を濃塩酸(和光純薬工業(株)製)により中性にし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を取り出した。粒子を除去した残りの溶液を濃縮し、得られた固形物(グラフトポリマー)を水、ヘキサン(和光純薬工業(株)製)、メタノール(和光純薬工業(株)製)で洗浄した。

洗浄したグラフトポリマーについて、下記装置および条件にてゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)で分子量を測定した。

なお、合成例4で得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子については、洗浄後のTHF溶液をエバポレーターにより濃縮し、下記装置および条件にてゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)で分子量を測定した。数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)の測定結果を表1に示す。

- [0048] 分子量測定条件

GPC測定装置:C-R7A、(株)島津製作所製

検出器:紫外分光光度計検出器(SPD-6A)、(株)島津製作所製

ポンプ:分子量分布測定装置ポンプ(LC-6AD)、(株)島津製作所製

使用カラム:Shodex KF804L(昭和電工(株)製) 2本、Shodex KF806(昭和電工(株)製) 1本の計3本を直列につないだもの

使用溶媒:テトラヒドロフラン

測定温度:40℃

- [0049] 合成例1〜4で得られた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子について、粒子表面のポリマー層の厚みを下記手法により求めた。また、後述の実施例で使用する有機物により表面処理がなされている $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(キスマ5A、共和化学(株)製)の有機層の厚みも求めた。結果を併せて表1に示す。

〈ポリマー層の厚み測定方法〉

密度計(アキュビック1330、(株)島津製作所製:ヘリウム雰囲気下)により合成例1〜4の各 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子の密度を求め、グラフト前の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 密度の値から無機物 1cm^3 中のポリマー層の体積と、無機物 1cm^3 の体積および全表面積とを求めた。これらの値を用い、ポリマー層の厚みを計算により求めた。なお、このとき $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は真球状であると仮定して体積および全表面積を求めた。

- [0050] [表1]

	Mn	Mw	厚み (nm)
合成例1	20000	95000	6.0
合成例2	17000	30000	4.1
合成例3	2000	5500	1.5
合成例4	21000	96000	0*
キスマ5A	-	-	0*

(表1中「0*」とは、計算の結果、厚みがほぼ0nmであることを意味する。)

- [0051] [1]無機-有機複合難燃性組成物(成形体)の作製

[実施例1, 2および比較例1〜5]

合成例1でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例1)4.61g、合成例2でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(実施例2)4.56g、合成例3でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(比較例3)4.55g、合成例4のTHF洗浄前および洗浄後の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子(比較例4, 5)それぞれ4.80g、4.50g、表面処理がされている市販 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5A、共和化学(株)製)(比較例1)4.50g、未処理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5Q、共和化学(株)製)(比較例2)4.50gを、それぞれTHF4gに分散させたものを、エポキシ樹脂(エピークロンN-740、大日本インキ化学工業(株)製)3.60gと、硬化剤(ノバキュア-HX3722、旭化成(株)製)0.90gとを混合した樹脂に添加して無機-有機複合難燃性組

成物を調製した。

なお、ここで、各実施例および比較例における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の添加量は、以下の計算方法に基づいて、それぞれに含まれるバージンの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が等量になるようにした。

[0052] 計算方法

密度計(アキュビック1330、(株)島津製作所製:ヘリウム雰囲気下)を用い、合成例2でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、キスマ5A、キスマ5Qそれぞれ5gの密度を測定した。その結果、キスマ5A、キスマ5Qは $2.39\text{g}/\text{cm}^3$ 、合成例2でグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は $2.35\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

ここで、スチレンの密度は $1.07\text{g}/\text{cm}^3$ であり、未処理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (キスマ5Q)の密度は $2.39\text{g}/\text{cm}^3$ であるから、 1cm^3 中のポリスチレングラフト体積を $X\text{cm}^3$ とすると下記式が成り立ち、 X は 0.030cm^3 となる。

$$1.07X + 2.39(1-X) = 2.35$$

[0053] したがって、 1cm^3 中のポリスチレンのグラフト質量は、 $0.030\text{cm}^3 \times 1.07\text{g}/\text{cm}^3 = 0.032(\text{g})$ であり、キスマ5Qの質量は $(1-0.030)\text{cm}^3 \times 2.39\text{g}/\text{cm}^3 = 2.31(\text{g})$ である。

よって、上記グラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のグラフトポリマー量は全体の $100 \times 0.032(\text{g}) / 2.31(\text{g}) = 1.3(\text{質量}\%)$ となる。

以上よりキスマ5A、キスマ5Q 4.50gと合成例2のグラフト化した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 4.56gに含まれる $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が等量となる。

合成例1, 3および4で得られたグラフト化された $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子のグラフトポリマー量も同様の方法で求めた。

[0054] 上記各実施例および比較例で調製した無機-有機複合難燃性組成物について、バーコート法によりフィルムを作製した。これを終夜乾燥させた後 100°C で1時間、さらに 150°C で0.5時間熱処理を行って硬化させた。得られた硬化物について、下記特性を評価した。結果を表2および表3に示す。なお、硬化物の厚みは、全て約 $150\mu\text{m}$ であった。

[0055] 〈組成物(成形品)の成形性および物性評価〉

(1) 成形性試験

試験片の大きさを縦10cm×横5cm、厚み約150 μ mとした以外は、JIS K 7104の評価方法に準拠し、上記硬化物を下記基準により評価した。

○: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が充分均一に充填されている、硬化物の表面が滑らか(手触り、目視)

△: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が均一に充填されている、硬化物の表面が凹凸の部分がある

×: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が均一に充填されていない、硬化物の表面全体に凹凸がある

[0056] (2) 機械的強度試験

上記硬化物の弾性率を熱分析レオロジーシステム(EXTAR600 セイコーインスツルメント(株)製)を用い、室温で測定した。

◎: 比較例2に比べ大幅に弾性率が向上した

○: 比較例2に比べ弾性率が向上した

△: 比較例2に比べやや弾性率が向上した

[0057] (3) 誘電率試験

上記硬化物の誘電率を誘電率測定装置(4291Bインピーダンス・マテリアル・アナライザ、アジレント・テクノロジー(株)製)を用い、室温下、周波数1GHzにて測定した。なお、未処理品の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の組成物は成形性が悪く、誘電率にばらつきがでた。そのため4箇所 of 平均値を誘電率として採用した。

○: 誘電率が比較例2に比べ減少した

△: 誘電率が比較例2に比べやや減少した

[0058] (4) 耐酸性評価

縦10cm×横5cm、厚み約150 μ mの大きさの硬化物を、塩化水素(和光(株)製)20質量%水溶液に5分間、1時間、3時間浸し、蒸留水で洗浄後、これを乾燥し、各時間浸漬後の質量を測定した。

酸処理前と酸処理後との各質量から、重量減少率(%)を算出するとともに、酸処理後における硬化物の色の変化により、耐酸性を評価した。

◎: 耐酸性あり

×: 耐酸性なし

[0059] [表2]

	成形性	弾性率			誘電率		
		測定値 (10 ⁹ Pa)	弾性率 比	評価	測定値	誘電率 比	評価
実施例1	◎	2.0	1.25	◎	4.45	0.982	○
実施例2	◎	1.8	1.13	○	4.48	0.989	△
比較例1	△	1.7	1.06	△	4.50	0.993	×
比較例2	×	1.6	—	×	4.53	—	×
比較例3	△	1.7	1.06	△	4.50	0.993	×
比較例4	×	1.6	1	×	4.53	1	×
比較例5	×	1.6	1	×	4.50	0.993	×

[0060] [表3]

	耐酸性									評価
	5分間			1時間			3時間			
	重量 減少率 (%)	色の変化	減少率 比	重量 減少率 (%)	色の変化	減少率 比	重量 減少率 (%)	色の変化	減少率 比	
実施例1	4	ほぼ変化なし	0.21	13	やや白く変色	0.29	25	やや白く変色	0.53	◎
実施例2	4	ほぼ変化なし	0.21	14	やや白く変色	0.32	26	やや白く変色	0.55	◎
比較例1	12	やや白く変色	0.63	40	白く変色	0.90	45	白く変色	0.96	×
比較例2	19	やや白く変色	—	44	白く変色	—	47	白く変色	—	×
比較例3	10	やや白く変色	0.52	39	白く変色	0.89	43	白く変色	0.98	×
比較例4	19	やや白く変色	1	44	白く変色	1	47	白く変色	1	×
比較例5	19	やや白く変色	1	44	白く変色	1	47	白く変色	1	×

[0061] 上記表2および表3において、各物性値の比は、比較例2(未処理Mg(OH)₂:キスマ5Q)のデータを基準(分母)として算出した値である。

[0062] [2]難燃性試験

[実施例3, 4および比較例6〜10]

合成例1でグラフト化したMg(OH)₂粒子(実施例3)、合成例2でグラフト化したMg(OH)₂粒子(実施例4)、合成例3でグラフト化したMg(OH)₂粒子(比較例8)、合成例4のTHF洗浄前と洗浄後のMg(OH)₂粒子(比較例9, 10)、表面処理がされている市販Mg(OH)₂(キスマ5A、共和化学(株)製)(比較例6)、未処理Mg(OH)₂(キスマ5Q、共和化学(株)製)(比較例7)を、それぞれMg(OH)₂が計算により8.3gとなる量を用いた以外は、実施例1と同様にして無機-有機複合難燃性組成物を調製した。

得られた無機-有機複合難燃性組成物について、上記と同様にして厚み約150 μ

mの硬化物を作製し、下記手法により難燃性試験を行った特性を評価した。結果を表4に示す。

[0063] 〈難燃性試験評価〉

試験片の厚み以外はUL94V垂直難燃性試験方法(プラスチック材料の燃焼規格)に基づいて、燃焼試験の評価を行った。その結果を、判定基準に従い、94-V0相当、94-V1相当、94-V2相当の3基準で評価した。

◎: 94-V0相当

○: 94-V1相当

△: 94-V2相当

×: 燃焼

[0064] [表4]

	燃焼試験	
	規定基準	評価
実施例3	94-V0	◎
実施例4	94-V0	◎
比較例6	燃焼	○
比較例7	燃焼	△
比較例8	燃焼	○
比較例9	燃焼	△
比較例10	燃焼	△

[0065] 表2〜4に示されるように、上記合成例1, 2で得られた厚さ3nm以上のグラフトポリマー層を有する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を配合してなる各実施例の無機-有機複合難燃性組成物は、成形性、物性共に優れた値を示すことがわかる。この場合、難燃性試験では均一に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が充填されているため、無機-有機複合難燃性組成物は、極めて高い難燃効果が得られていることがわかる。

一方、各比較例の結果から、所定厚みのポリマー層が無機水酸化物にグラフト化されていない $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子を配合した組成物では、成形性および物性の向上効果が得られないことがわかる。

以上の結果から、3nm以上のグラフトポリマー層を有する無機水酸化物は、高い分散性を有していながら、樹脂の配合した場合に、従来問題となっていた物性の低下

を抑制することができる。したがって、物性の低下を防止しつつ、難燃性の向上効果を十分に発揮させることが可能となる。本発明の無機-有機複合難燃性組成物は、高い難燃性を有する組成物として、今後、様々な分野での利用が期待されるものである。

請求の範囲

- [1] ポリマー層を有する無機水酸化物と、有機樹脂とを含んで構成され、
前記ポリマー層が、グラフト重合により形成されるとともに、平均3nm以上の厚みを有することを特徴とする無機-有機複合難燃性組成物。
- [2] 前記無機-有機複合難燃性組成物を塩化水素20質量%水溶液中に5分間浸漬して酸処理した際の重量減少率と、前記無機-有機複合難燃性組成物中の前記無機水酸化物に代えて、ポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)を前記酸処理した際の重量減少率とが、
無機-有機複合難燃性組成物の重量減少率(質量%) / 未処理無機水酸化物添加組成物の重量減少率(質量%) < 0.50を満たすことを特徴とする請求項1記載の無機-有機複合難燃性組成物。
- [3] 前記無機-有機複合難燃性組成物の誘電率と、この無機-有機複合難燃性組成物中の前記無機水酸化物に代えて、ポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)の誘電率とが、
無機-有機複合難燃性組成物の誘電率 / 未処理無機水酸化物添加組成物の誘電率 < 1.00を満たすことを特徴とする請求項1記載の無機-有機複合難燃性組成物。
- [4] 前記無機-有機複合難燃性組成物の弾性率と、この無機-有機複合難燃性組成物中の前記無機水酸化物に代えて、ポリマー層を有しない無機水酸化物を無機水酸化物基準で同量添加した組成物(未処理無機水酸化物添加組成物)の弾性率とが、
無機-有機複合難燃性組成物の弾性率 / 未処理無機水酸化物添加組成物の弾性率 > 1.10を満たすことを特徴とする請求項1記載の無機-有機複合難燃性組成物。
- [5] 前記無機水酸化物が、平均粒径1nm〜100 μ mの粒子であることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1項に記載の無機-有機複合難燃性組成物。

- [6] 前記無機水酸化物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウムおよび水酸化カルシウムからなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1〜5のいずれか1項に記載の無機-有機複合難燃性組成物。
- [7] 前記無機水酸化物が水酸化マグネシウムおよび／または水酸化アルミニウムであり、前記ポリマー層がスチレン系樹脂および／またはオレフィン系樹脂からなる層であることを特徴とする請求項1〜6のいずれか1項に記載の無機-有機複合難燃性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K9/04, C08L51/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L101/00, C08K9/04, C08L51/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-193058 A (Sakai Chemical Industry Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0019] to [0021] (Family: none)	1-7
Y	JP 2003-261775 A (Toshiba Corp.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 March, 2005 (04.03.05)

Date of mailing of the international search report

22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-64757 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 03 April, 1986 (03.04.86), Claims; page 3, lower left column, lines 11 to 20; page 4, upper left column, line 20 to page 5, lower left column, line 13; page 5, lower light column, line 7 to page 6, upper right column, line 4 (Family: none)	1-7
A	JP 2001-81356 A (Maruo Calcium Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 6-234896 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K9/04, C08L51/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L101/00, C08K9/04, C08L51/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-193058 A (堺化学工業株式会社)2003.07.09, 特許請求の 範囲、段落【0019】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2003-261775 A (株式会社東芝)2003.09.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 61-64757 A (東亜合成化学工業株式会社)1986.04.03, 特許請求 の範囲、3頁左下欄11~20行、4頁左上欄20行~5頁左下	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.03.2005

国際調査報告の発送日

22.03.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
佐々木 秀次

4 J

8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	欄 1 3 行、5 頁右下欄 7 行～6 頁右上欄 4 行 (ファミリーなし)	
A	JP 2001-81356 A (丸尾カルシウム株式会社)2001. 03. 27, 特許請求 の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 6-234896 A (昭和電工株式会社)1994. 08. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7